

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-253154

(43)Date of publication of application : 10.09.2003

(51)Int.Cl. C09C 1/28

B41J 2/01

B41M 5/00

C01B 33/146

C09C 1/40

C09C 3/06

C09C 3/10

C09C 3/12

C09D 7/12

C09D171/02

C09D183/04

C09D201/00

(21)Application number : 2002-187379 (71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 27.06.2002 (72)Inventor : ISOBE YASUhide

KUROKI MASAKATSU

ONIZUKA KENZO

(30)Priority

Priority number : 2001391215

Priority date : 25.12.2001

Priority country : JP

.....

(54) INORGANIC POROUS FINE PARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inorganic amorphous porous substance of a uniform pore shape having a small particle size, to provide sol thereof and a method or synthesizing the same, and an application thereof, particularly an ink jet recording medium excellent in ink absorbing properties, transparency, water resistance and light resistance, and a coating liquid for the ink jet recording medium.

SOLUTION: The porous substance comprises an amorphous inorganic particle having a pore of a uniform diameter, where the average particle size DL of the particle is 10-400 nm as measured by the dynamic light scattering method and the difference SB-SL between the reduced specific surface area SL obtained from DL and the nitrogen adsorption specific surface area SB of the particle by the BET method is at least 250 m²/g.

.....

LEGAL STATUS [Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-253154

(P2003-253154A)

(43) 公開日 平成15年9月10日 (2003.9.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)	
C 0 9 C	1/28	C 0 9 C	1/28	2 C 0 5 6
B 4 1 J	2/01	B 4 1 M	5/00	B 2 H 0 8 6
B 4 1 M	5/00	C 0 1 B	33/146	4 G 0 7 2
C 0 1 B	33/146	C 0 9 C	1/40	4 J 0 3 7
C 0 9 C	1/40		3/06	4 J 0 3 8
審査請求 未請求 請求項の数44 O L (全 16 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願2002-187379 (P2002-187379)	(71) 出願人	000000033 旭化成株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成14年6月27日 (2002.6.27)	(72) 発明者	磯部 安秀 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式 会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-391215 (P2001-391215)	(72) 発明者	黒木 正勝 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式 会社内
(32) 優先日	平成13年12月25日 (2001.12.25)	(74) 代理人	100108693 弁理士 鳴井 義夫 (外3名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 無機多孔性微粒子

(57) 【要約】

【課題】 粒子径が小さく、無機質で非晶質の細孔形状の均一な多孔性物質とそのゾルおよびその合成方法を提供すること。また、それを用いた用途、特に、インク吸収性、透明性、耐水性、耐光性に優れたインクジェット記録媒体、及び、インクジェット記録媒体塗工液を提供すること。

【解決手段】 非晶質でかつ孔の直径が均一な細孔を持つ無機質粒子からなり、動的光散乱法によって測定される粒子の平均粒子径 D_L が10~400nmであり、 D_L から求めた換算比表面積 S_L とBET法による粒子の窒素吸着比表面積 S_B との差 $S_B - S_L$ が250m²/g以上である多孔性物質。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶質でかつ孔の直径が均一な細孔を持つ無機質粒子からなり、動的光散乱法によって測定される粒子の平均粒子径 D_L が10～400nmであり、 D_L から求めた換算比表面積 S_L とBET法による粒子の窒素吸着比表面積 S_B との差 $S_B - S_L$ が250m²/g以上である多孔性物質。

【請求項2】 該無機質が酸化ケイ素である請求項1に記載の多孔性物質。

【請求項3】 該細孔の平均直径が6nmから18nmである請求項1又は2に記載の多孔性物質。

【請求項4】 該無機質粒子の一次粒子の平均アスペクト比が2以上である請求項1～3のいずれかに記載の多孔性物質。

【請求項5】 該無機質粒子が数珠状に連結および／または分岐した形状である請求項1～4のいずれかに記載の多孔性物質。

【請求項6】 該無機質粒子をシランカップリング剤で処理したことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の多孔性物質。

【請求項7】 該シランカップリング剤が第四級アンモニウム基および／またはアミノ基を含むことを特徴とする請求項6に記載の多孔性物質。

【請求項8】 該シランカップリング剤がシクロヘキシル基またはベンジル基を含むことを特徴とする請求項7に記載の多孔性物質。

【請求項9】 該無機質粒子がマグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛またはチタンからなる群から選ばれる一種類以上の元素を含む化合物で処理された請求項1～8のいずれかに記載の多孔性物質。

【請求項10】 該無機質粒子が窒素、イオウ、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素またはリンからなる群から選ばれる一種類以上の元素を含む化合物で処理された請求項1～9のいずれかに記載の多孔性物質。

【請求項11】 該無機質粒子がアルミニウム、ジルコニウムまたは錫からなる群から選ばれる一種類以上の元素を含む化合物で処理された請求項1～10のいずれかに記載の多孔性物質。

【請求項12】 該無機質粒子に有機カチオン性ポリマ

$$HO(C_2H_4O)_a-(C_3H_6O)_b-(C_2H_4O)_cH\cdots(1)$$
(但し、a、cは10～110を、bは30～70をしめす)

【請求項23】 pHが3～12の範囲で金属源とテンプレートとを混合させる請求項19～22のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

【請求項24】 該金属源が活性シリカである請求項19～23のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

【請求項25】 該金属源としての活性シリカのSiO₂換算重量に対するテンプレートの重量比(テンプレート/SiO₂)が0.01～30の範囲で金属源とテン

プレートと水を混合させる請求項1～11のいずれかに記載の多孔性物質。

【請求項13】 該無機質粒子のゼータ電位が+10mV以上である請求項1～12のいずれかに記載の多孔性物質。

【請求項14】 該無機質粒子のゼータ電位が-10mV以下である請求項1～12のいずれかに記載の多孔性物質。

【請求項15】 該無機質粒子中のナトリウムとカリウムのいずれの含有率も1000ppm以下であることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の多孔性物質。

【請求項16】 該無機質粒子中の窒素、イオウ、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素またはリンのいずれの含有率も1000ppm以下であることを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載の多孔性物質。

【請求項17】 該無機質がケイ素とアルミニウムを含む請求項1～16のいずれかに記載の多孔性物質。

【請求項18】 請求項1～17のいずれかに記載の多孔性物質が溶媒中に0.5～30重量%含有されているゾル。

【請求項19】 金属酸化物および／またはその前駆体からなる金属源とテンプレートと水を混合し金属酸化物／テンプレート複合体のゾルを製造する工程と、該複合体からテンプレートを除去する工程とからなる製造方法により作製された非晶質でかつ均一な細孔を持つ無機質粒子からなる多孔性物質のゾル。

【請求項20】 25℃以下で混合する工程を含む製造方法により作製された請求項19に記載の多孔性物質のゾル。

【請求項21】 アルミン酸アルカリを添加する工程をさらに含む製造方法により作製された請求項19又は20に記載の多孔性物質のゾル。

【請求項22】 該テンプレートが下記構造式(1)で示される非イオン性界面活性剤であり、テンプレートの重量に対する水の重量比(水/テンプレート)が10～1000の範囲で金属源とテンプレートと水を混合させる請求項19～21のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

プレートと水を混合させる請求項24に記載の多孔性物質のゾル。

【請求項26】 該多孔性物質と非晶質および／または結晶性のシリカが混在している請求項18～25のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

【請求項27】 該溶媒に水より蒸発潜熱の低い溶媒が含まれている請求項18～26のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

【請求項28】 該溶媒に100℃以上の高沸点溶媒が含まれている請求項18～27のいずれかに記載の多孔

性物質のゾル。

【請求項29】 該ゾル中に、安定化剤を含有させたことを特徴とする請求項18～28のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

【請求項30】 該安定化剤が、アルカリ金属水酸化物、 NH_4OH 、有機性塩基のうちいずれか1つ以上から選ばれている請求項29に記載の多孔性物質のゾル。

【請求項31】 該ゾル中に、粘度調整剤を含有させたことを特徴とする請求項18～30のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

【請求項32】 該粘度調整剤が、 Na_2SO_3 、 NH_4HCO_3 、 Na_2SO_4 、 NaCl のうちいずれか1つ以上から選ばれている請求項31に記載の多孔性物質のゾル。

【請求項33】 多孔性物質／テンプレート複合体からテンプレートを限外ろ過により除去することにより得られた請求項19～32のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

【請求項34】 限外ろ過のろ過膜に親水性膜を用いる請求項33に記載の多孔性物質のゾル。

【請求項35】 テンプレートを除去する工程において、pHを7～12に調整する請求項19～34のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

【請求項36】 テンプレートを除去する工程において、ゾルをテンプレートのミセル形成温度以下に冷却した請求項19～35のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

【請求項37】 テンプレートを除去する工程において、アルコール類を添加した請求項19～36のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

【請求項38】 多孔性物質／テンプレート複合体から除去したテンプレートを再利用する請求項19～37のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

【請求項39】 テンプレートの再利用に、多孔質物質／テンプレート複合体から除去したテンプレートを含んだ溶液をミセル形成温度以上に加熱し、限外ろ過によりテンプレートを濃縮する工程を含んだ請求項38に記載の多孔性物質のゾル。

【請求項40】 該限外ろ過のろ過膜に親水性膜を用いる請求項39に記載の多孔性物質のゾル。

【請求項41】 該多孔性物質ゾルを蒸留により濃縮した請求項18～40のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

【請求項42】 請求項19～41のいずれかに記載の多孔性物質のゾルから得られる請求項1～17のいずれかに記載の多孔性物質。

【請求項43】 支持体と、支持体上に設けられた1層以上のインク吸収層とからなり、該インク吸収層の少なくとも1層が、請求項1～17および請求項42のいずれかに記載の多孔性物質を含むインクジェット記録媒体。

【請求項44】 請求項1～42のいずれかに記載の多孔性物質および／または多孔性物質のゾルを含むインクジェット記録媒体塗工液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微粒、無機質で、非晶質の多孔性物質とゾル、その合成法、用途および、それを用いたインクジェット方式の印刷、記録に使用されるインクジェット記録用の紙、シート、フィルム、布等のインクジェット記録媒体、その製造に使用されるインクジェット記録媒体塗工液に関する。

【0002】

【従来の技術】無機微粒子を応用した技術は、電子材料などの機能向上のみならず、省エネ、環境保護などの点からも注目をあびている技術である。無機微粒子は、主に気相法や液相法で作られ、アエロジルやコロイダルシリカ、などの酸化物や金コロイドなどの金属微粒子が知られている。その多くは、粒子内部に細孔を持たない緻密な粒子である。一方、無機の非晶質多孔性物質としては、粒子間のすき間に細孔を持つシリカゲルやアルミナゲルなどのゲル状物、非晶質活性炭などがあるが、概して粒子径が大きい。

【0003】無機の非晶質の多孔性微粒子としては、特公平4-70255号公報などの多孔質球状シリカ微粒子があるが、細孔径が小さく不規則な細孔形状のものしか得られない。一方、テンプレートをを使用して合成した物には、Chem.Lett., (2000)1044 やStu.Sur.Sci.Catal., 129(2000)37、特開平11-100208号公報、などに示される無機の多孔性微粒子があるが、いずれも結晶性の物である。結晶性を示す規則的な構造を有する物質は、形状選択性を有することになり、吸着剤や触媒担体などとして用いるには必ずしも好ましくない。また、いずれも沈殿が得られており、微粒子が分散したゾルは得られていない。テンプレートをを使用した無機の非晶質多孔性物質としては、特開2000-109312号公報に示される物があるが、金属珪酸塩と無機酸を組み合わせ沈殿法で合成するため粒子径が大きく、ゾルも得られていない。

【0004】インクジェット記録方式は、記録時の騒音が少なく、カラー化が容易であること、高速記録が可能であることから広い分野で利用が進められている。しかし、一般の印刷に使用される上質紙等はインク吸収性、乾燥性が劣り、解像度などの画質も劣るためにこれらを改善した専用紙の提案がなされており、インクの発色性や再現性を高めるために無定形シリカを始めとする種々の無機顔料類を塗布した記録用紙が開示されている。

(特開昭55-51583号公報、特開昭56-148585号公報等)しかし、近年のインクジェットプリンター性能の進歩に伴い記録媒体側にも更なる性能の向上が要求され、前記の技術のみでは必ずしも満足のゆく性能

が得られなくなっている。特に、銀塩写真並の高画質を得るために記録媒体の単位面積当たりのインク吐出量が増加することによるインク吸収性の不足、滲みの発生が上げられる。さらには、銀塩写真に匹敵する高画質、色濃度発現のためにインク吸収層の透明性も要求されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、粒子径が小さく、無機質で非晶質の細孔形状の均一な多孔性物質とそのゾルおよびその合成方法を提供するものである。また、それを用いた用途、特に、インク吸収性、透明性、耐水性、耐光性に優れたインクジェット記録媒体、及び、インクジェット記録媒体塗工液を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は以下のとおりである。

(1) 非晶質でかつ孔の直径が均一な細孔を持つ無機質粒子からなり、動的光散乱法によって測定される粒子の平均粒子径 D_L が $10 \sim 400 \text{ nm}$ であり、 D_L から求めた換算比表面積 S_L とBET法による粒子の窒素吸着比表面積 S_B との差 $S_B - S_L$ が $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である多孔性物質。

(2) 該無機質が酸化ケイ素である(1)に記載の多孔性物質。

(3) 該細孔の平均直径が 6 nm から 18 nm である

(1)または(2)に記載の多孔性物質。

(4) 該無機質粒子の一次粒子の平均アスペクト比が2以上である(1)～(3)のいずれかに記載の多孔性物質。

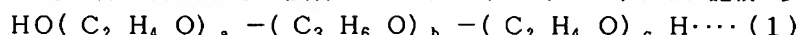
(5) 該無機質粒子が数珠状に連結および／または分岐した形状である(1)～(4)のいずれかに記載の多孔性物質。

【0007】(6) 該無機質粒子をシランカップリング剤で処理したことを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の多孔性物質。

(7) 該シランカップリング剤が(四級アンモニウム基および／またはアミノ基を含むことを特徴とする(6)に記載の多孔性物質。

(8) 該シランカップリング剤がシクロヘキシル基またはベンジル基を含むことを特徴とする(7)に記載の多孔性物質。

(9) 該無機質粒子がマグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛またはチタンからなる群から選ばれる一



(但し、 a 、 c は $10 \sim 110$ を、 b は $30 \sim 70$ をしめす)

(23) pHが $3 \sim 12$ の範囲で金属源とテンプレートとを混合させる(19)～(22)のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

以上の元素を含む化合物で処理された(1)～(8)のいずれかに記載の多孔性物質。

(10) 該無機質粒子が窒素、イオウ、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素またはリンからなる群から選ばれる一

種類以上の元素を含む化合物で処理された(1)～(9)のいずれかに記載の多孔性物質。

【0008】(11) 該無機質粒子がアルミニウム、ジルコニウムまたは錫からなる群から選ばれる一

種類以上の元素を含む化合物で処理された(1)～(10)のいずれかに記載の多孔性物質。

(12) 該無機質粒子に有機カチオン性ポリマーが結合したことを特徴とする(1)～(11)のいずれかに記載の多孔性物質。

(13) 該無機質粒子のゼータ電位が $+10 \text{ mV}$ 以上である(1)～(12)のいずれかに記載の多孔性物質。

(14) 該無機質粒子のゼータ電位が -10 mV 以下である(1)～(12)のいずれかに記載の多孔性物質。

(15) 該無機質粒子中のナトリウムとカリウムのいずれの含有率も 1000 ppm 以下であることを特徴とする(1)～(14)のいずれかに記載の多孔性物質。

【0009】(16) 該無機質粒子中の窒素、イオウ、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素またはリンのいずれの含有率も 1000 ppm 以下であることを特徴とする(1)～(15)のいずれかに記載の多孔性物質。

(17) 該無機質がケイ素とアルミニウムを含む(1)～(16)のいずれかに記載の多孔性物質。

(18) (1)～(17)のいずれかに記載の多孔性物質が溶媒中に $0.5 \sim 30$ 重量%含有されているゾル。

(19) 金属酸化物および／またはその前駆体からなる金属源とテンプレートと水を混合し金属酸化物／テンプレート複合体のゾルを製造する工程と、該複合体からテンプレートを除去する工程とからなる製造方法により作製された非晶質でかつ均一な細孔を持つ無機質粒子からなる多孔性物質のゾル。

(20) 25°C 以下で混合する工程を含む製造方法により作製された(19)に記載の多孔性物質のゾル。

【0010】(21) アルミン酸アルカリを添加する工程をさらに含む製造方法により作製された(19)又は(20)に記載の多孔性物質のゾル。

(22) 該テンプレートが下記構造式(1)で示される非イオン性界面活性剤であり、テンプレートの重量に対する水の重量比(水／テンプレート)が $10 \sim 1000$ の範囲で金属源とテンプレートと水を混合させる(19)～(21)のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

(24) 該金属源が活性シリカである(19)～(23)のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

(25) 該金属源としての活性シリカの SiO_2 換算重量に対するテンプレートの重量比(テンプレート/ SiO_2)が $0.01 \sim 30$ の範囲で金属源とテンプレート

と水を混合させる(24)に記載の多孔性物質のゾル。

【0011】(26)該多孔性物質と非晶質および／または結晶性のシリカが混在している(18)から(25)のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

(27)該溶媒に水より蒸発潜熱の低い溶媒が含まれている(18)から(26)のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

(28)該溶媒に100℃以上の高沸点溶媒が含まれている(18)から(27)のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

(29)該ゾル中に、安定化剤を含有させたことを特徴とする(18)から(28)のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

(30)該安定化剤が、アルカリ金属水酸化物、 NH_4OH 、有機性塩基のうちいずれか1つ以上から選ばれている(29)に記載の多孔性物質のゾル。

【0012】(31)該ゾル中に、粘度調整剤を含有させたことを特徴とする(18)から(30)のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

(32)該粘度調整剤が、 Na_2SO_3 、 NH_4HCO_3 、 Na_2SO_4 、 NaCl のうちいずれか1つ以上から選ばれている(31)に記載の多孔性物質のゾル。

(33)多孔性物質／テンプレート複合体からテンプレートを限外ろ過により除去することにより得られた(19)から(32)のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

(34)限外ろ過のろ過膜に親水性膜を用いる(33)に記載の多孔性物質のゾル。

(35)テンプレートを除去する工程において、pHを7～12に調整する(19)から(34)のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

【0013】(36)テンプレートを除去する工程において、ゾルをテンプレートのミセル形成温度以下に冷却した(19)から(35)のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

(37)テンプレートを除去する工程において、アルコール類を添加した(19)から(36)のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

(38)多孔性物質／テンプレート複合体から除去したテンプレートを再利用する(19)から(37)のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

(39)テンプレートの再利用に、多孔質物質／テンプレート複合体から除去したテンプレートを含んだ溶液をミセル形成温度以上に加熱し、限外ろ過によりテンプレートを濃縮する工程を含んだ(38)に記載の多孔性物質のゾル。

(40)該限外ろ過のろ過膜に親水性膜を用いる(39)に記載の多孔性物質のゾル。

【0014】(41)該多孔性物質ゾルを蒸留により濃縮した(18)から(40)のいずれかに記載の多孔性

物質のゾル。

(42)(19)～(41)のいずれかに記載の多孔性物質のゾルから得られる(1)～(17)のいずれかに記載の多孔性物質。

(43)支持体と、支持体上に設けられた1層以上のインク吸収層とからなり、該インク吸収層の少なくとも1層が、(1)～(17)および(42)のいずれかに記載の多孔性物質を含むインクジェット記録媒体。

(44)(1)～(42)のいずれかに記載の多孔性物質および／または多孔性物質のゾルを含むインクジェット記録媒体用塗工液。

【0015】以下に本発明を詳細に説明する。本発明は、動的光散乱法によって測定される平均粒子径 D_L が10～400nmで、 D_L から求めた換算比表面積 S_L とBET法による窒素吸着比表面積 S_B との差 $S_B - S_L$ が250m²/g以上の無機質で、非晶質の均一な細孔を持つ多孔性物質を提供している。本発明における非晶質とは、該多孔性物質の原子構造や細孔構造などが長い範囲に及ぶ規則性を持たず(すなわち、長距離秩序を持たず)、粉末X線回折で明確なピークを持たないことを意味する。たとえば、原子の配列の場合では数nmの範囲の規則性しか持たない。細孔の配列の場合では多くても10個以下の範囲での規則性しか持たない。結晶性とは原子構造や細孔構造などが長い範囲に及ぶ規則性を持ち、粉末X線回折でピークが現れることを意味する。

【0016】本発明における多孔性とは、窒素吸着法により細孔が測定されることを意味し、その細孔容積が、好ましくは0.1ml/g以上、より好ましくは0.5ml/g以上であることを意味する。多孔性物質の平均細孔直径(直径を単に径ということがある。)としては、限定されないが、好ましくは6nm以上で、より好ましくは6～30nmで、さらに好ましくは6～18nmである。用いる用途にもよるが、細孔径が大きいとサイズが大きい物質も容易に細孔内にはいることができ、拡散も速いため好ましい。細孔が小さいと空気中の水分等が細孔を閉塞し細孔内への物質の流入が遮られる場合があり好ましくない。特に、インクジェット記録媒体のインク吸収層として用いた場合、インク中の色素を化学的に保持／安定化するために色素の大きさに近い6～18nmの平均細孔径が好ましく、耐光性に優れたインク吸収層が得られる。均一な細孔径を持つとは、窒素吸着等温線より求めた細孔径および全細孔容積(窒素吸着法で測定可能な細孔径が50nm以下の細孔量)において平均細孔径の±50%の範囲に全細孔容量の50%以上が含まれる多孔性物質を指す。また、TEM観察によっても細孔が均一であることを確認できる。

【0017】本発明の多孔性物質の動的光散乱法によって測定される平均粒子直径(直径を単に径ということがある。)は、好ましくは10～400nmで、より好ましくは10～300nmで、さらに好ましくは10～2

00nmである。多孔性物質を、溶剤やバインダーに分散した場合、粒子径が200nm以下であるとより透明な物が得られる。特に、インクジェット記録媒体のインク吸収層として用いた場合、透明性が高いことから発色性が良く色濃度の高い印刷物が得られる。200nmより大きいと透明性が低下し、400nmより大きいとゾルの濃度が高くなったとき沈降しやすくなり、用途によっては好ましくない。

【0018】本発明における平均アスペクト比とは、一次粒子の平均粒子直径と平均粒子長さのうち、大きな値を小さな値で除した値のことを意味する。一次粒子の平均粒子直径と平均粒子長さは電子顕微鏡観察によって容易に求めることができる。用いる用途にもよるが、一次粒子の平均アスペクト比が2以上である粒子は、平均アスペクト比が2より小さい粒子だけからなる粒子に比して、ミクロ的には粒子の充填が粗になるため、多量の物質を容易に保持することができ、拡散も速いため好ましい。特に、インクジェット記録媒体のインク吸収層として用いた場合、インクの浸透がより向上する。平均アスペクト比は2以上であれば制限はないが、5以上であるとインク吸収性、光沢性で好ましい。形状は繊維状、針状、棒状、板状、円筒状等いずれでも良いが、インク吸収性の点からは針状、棒状のものが好ましい。

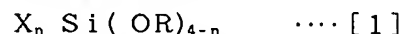
【0019】動的光散乱法によって測定される平均粒子径 D_L (nm) から計算される換算比表面積 S_L (m^2/g) は、多孔性物質の粒子が球状であると仮定し、 $S_L = 6 \times 10^3 / (\text{密度}(g/cm^3) \times D_L)$ により求められる。この値と、BET法による窒素吸着比表面積 S_B との差 $S_B - S_L$ が $250m^2/g$ 以上であるということは、多孔性物質の粒子がきわめて多孔性であることを示している。この値が小さいと物質を内部に吸収する能力が小さくなり、たとえばインク吸収層として用いた場合、インク吸収量が少なくなる。 $S_B - S_L$ は、 $1500m^2/g$ 以下であることが好ましい。この値が大きいと、ハンドリング性が悪くなることがある。

【0020】本発明の多孔性物質にはカルシウム塩、マグネシウム塩又はそれらの混合物を添加することができる。カルシウム塩、マグネシウム塩又はそれらの混合物を添加することで、数珠状に連結および/または分岐した形状の多孔性物質を得ることができる。用いる用途にもよるが、数珠状に連結および/または分岐した形状の粒子は、ミクロ的には粒子の充填が粗になるため、多量の物質を容易に保持することができ、拡散も速いため好ましい。特に、インクジェット記録媒体のインク吸収層として用いた場合、インクの浸透がより向上する。また、粒子が水酸基を含む場合、カルシウム塩、マグネシウム塩又はそれらの混合物を添加することで酸強度を小さくすることができ、詳細は明らかでないがインク中の色素の分解等を抑えて耐光性が向上すると考えられる。例えば、金風源としてシリカを選んだ場合、カルシウム

塩、マグネシウム塩又はそれらの混合物は、水溶液として添加することが好ましい。添加されるカルシウム塩、マグネシウム塩又はそれらの混合物の量としては、 SiO_2 に対して CaO 、 MgO またはこの両者として重量比で1500ppm以上が好ましく、より好ましくは1500~8500ppmである。また、この添加は攪拌下に行うのが良く、混合温度及び時間には特に制限はないが、2~50℃で5~30分程度が好ましい。

【0021】加えられるカルシウム塩、マグネシウム塩の例としては、カルシウム又はマグネシウムの塩化物、臭化物、ヨウ化物、弗化物、リン酸塩、硝酸塩、硫酸塩、スルファミン酸塩、蟻酸塩、酢酸塩等の無機酸塩、有機酸塩が挙げられる。これらカルシウム塩とマグネシウム塩は混合して用いても良い。加えられるこれらの塩の濃度としては特に制限はなく、2~20重量%程度でよい。このカルシウム塩、マグネシウム塩等と共にカルシウム及びマグネシウム以外の多価金属成分が上記シリカのコロイド水溶液に含まれていると、更に好ましく製造することができる。このカルシウム及びマグネシウム以外の多価金属の例としては、バリウム、亜鉛、チタン、ストロンチウム、鉄、ニッケル、コバルト等の2価、3価又は4価の金属が挙げられる。これら多価金属成分の量としては、加えられるカルシウム塩、マグネシウム塩等の量を CaO 、 MgO 等の量に換算した時、これらの CaO 、 MgO 等に対し多価金属酸化物として10~80重量%程度が好ましい。

【0022】本発明の多孔性物質には、シランカップリング剤を添加することができる。シランカップリング剤を添加することで、有機媒体との結合や密着性を向上させることができる。また、耐アルカリ性などの耐薬品性に優れた粒子を得ることができる。さらに、酸性にしたりカチオン性物質や有機溶剤を添加したりしても安定で、長期間の保存にも耐えるゾルを製造することができる。用いるシランカップリング剤は、下記一般式〔1〕で表されるものが好ましい。



式中、Xは炭素原子数1~12の炭化水素基、第四級アンモニウム基および/またはアミノ基で置換されている炭素原子数1~12の炭化水素基、若しくは第四級アンモニウム基および/またはアミノ基で置換されていてもよい炭素原子数1~12の炭化水素基が単数又は複数の窒素原子で連結された基を示し、Rは水素原子、炭素数1~12の炭化水素基を示し、nは1~3の整数である。

【0023】ここで、Rの具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基等が挙げられ、好ましくは炭素原子数1~3のアルキル基が良く、メチル

基、エチル基が最も好ましい。また、Xのうち、炭素原子数1～12の炭化水素の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基等が挙げられ、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基が特に好ましい。

【0024】更に、Xのうち、第四級アンモニウム基および/またはアミノ基で置換されている炭素原子数1～12の炭化水素基の具体例としてはアミノメチル基、アミノエチル基、アミノプロピル基、アミノイソプロピル基、アミノブチル基、アミノイソブチル基、アミノシクロヘキシル基、アミノベンジル基等が挙げられ、アミノエチル基、アミノプロピル基、アミノシクロヘキシル基、アミノベンジル基が特に好ましい。また、Xのうち、第四級アンモニウム基および/またはアミノ基で置換されていてもよい炭素原子数1～12の炭化水素基が単数または複数の窒素原子で連結された基において、基中の炭素原子数1～12の炭化水素基は上記と同じである。また、これらの第四級アンモニウム基および/またはアミノ基で置換されていてもよい炭化水素基を連結する窒素原子は、好ましくは1～4個が良い。

【0025】上記一般式[1]で表される化合物の具体例としては、例えば、アミノプロピルトリメトキシシラン、(アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルジメチルエトキシシラン、アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノブチルトリエトキシシラン、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)-プロピルトリメトキシシラン塩酸塩等を例示することができる。シランカップリング剤の添加量としては、多孔性物質乾燥重量中に占める窒素原子の重量割合(以下、含有率と言う)として0.1～10%、より好ましくは0.3～6%が良い。含有率が低すぎると、本発明の効果を達成することが難しくなる。含有率が10%を超えると作業性その他工業化適正に欠けることがある。

【0026】このようなアルコキシシランの加水分解は、水、有機溶媒および触媒の存在下に行われる。有機溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類などが挙げられ、より具体的には、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノプロピルエーテルなどのグリコールエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類が用いられる。触媒としては、アンモニウム、アミン、アルカリ金属水素化物、第四級アンモニウム化合物、アミン系カップリング剤など、塩基性を示す化合物が用いられる。

【0027】上記アルコキシシランの加水分解に必要な水の量は、アルコキシシランを構成するSi-OR基1モル当たり0.5～50モル、好ましくは1～25モルとなるような量であることが望ましい。また触媒は、アルコキシシラン1モル当たり、0.01～1モル、好ましくは0.05～0.8モルとなるように添加されていることが望ましい。上記アルコキシシランの加水分解は、通常、常圧下で、使用する溶媒の沸点以下の温度、好ましくは沸点より5～10℃程度低い温度で行われるが、オートクレーブなどの耐熱耐圧容器を用いる場合には、この温度よりもさらに高い温度で行うこともできる。

【0028】本発明の多孔性物質には、有機カチオン性ポリマーを添加することができる。特に、インクジェット記録媒体のインク吸収層として用いた場合、有機カチオン性ポリマーを添加することで記録後の耐水性、滲み耐性が向上する。有機カチオン性ポリマーには従来インクジェット記録媒体で公知の有機カチオン性ポリマーの中から任意に選択して使用することができる。本発明において有機カチオン性ポリマーとしては、好ましくは第四級アンモニウム塩基を有するポリマーであり、特に好ましくは第四級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独重合体または他の共重合し得る1または2以上のモノマーとの共重合体であり、特に好ましいものは、重量平均分子量が2000～10万のものである。多孔性物質に対する有機カチオン性ポリマーの重量比(有機カチオン性ポリマー/多孔性物質)は1/99以上99/1以下の範囲であることが好ましい。さらに好ましくは、10/90以上90/10以下の範囲である。

【0029】本発明の多孔性物質には、含水酸化アルミニウム、含水酸化ジルコニウム、含水酸化錫等の含水金属酸化物や塩基性塩化アルミニウム等の塩基性金属塩化物を添加することができる。上記化合物を添加することで、酸性にしたりカチオン性物質や有機溶剤を添加したりしても安定で、長期間の保存にも耐えるゾルを製造することができる。多孔性物質に対する上記化合物の重量比(上記化合物/多孔性物質)は1/99以上50/50以下の範囲であることが好ましい。さらに好ましくは、5/95以上30/70以下の範囲である。多孔性物質のゼータ電位は+10mV以上または-10mV以下が好ましい。粒子のゼータ電位が上記範囲外であると、粒子間の電気的反発が小さくなることによって分散性が悪くなり、沈降や凝集等を起こしやすくなる。ゼータ電位はpHによっても変化する。金属源や溶媒により異なるが、シランカップリング剤等による表面改質を利用したりpHを制御することで、電荷を有する添加剤を加えても安定で、長期間の保存にも耐えるゾルを製造することができる。

【0030】本発明の多孔性物質には、ナトリウム、カリウム又はそれらの混合物をできる限り含有していない

ことが望ましい場合がある。用いる用途にもよるが、高温で用いたときに細孔量が低下したり、細孔径が変化したりする場合がある。例えば、多孔性物質がシリカである場合、含有されるナトリウム、カリウム又はそれらの混合物の量としては、 SiO_2 に対してナトリウム、カリウムまたはこの両者として重量比1000ppm以下が好ましい。より好ましくは200ppm以下である。含有されるナトリウム、カリウムの例としては、金属もしくはナトリウム又はカリウムの塩化物、臭化物、ヨウ化物、弗化物、リン酸塩、硝酸塩、硫酸塩、スルファミン酸塩、蟻酸塩、酢酸塩等の無機酸塩、有機酸塩が挙げられる。

【0031】本発明におけるゾルとは、液体を分散媒とし、本発明の多孔性物質が分散体であるコロイド溶液である。分散媒としては、沈殿を生じないものであれば何でもよい。好ましくは、水、アルコール類、グリコール類、ケトン類、アミド類のうちの1種類あるいは2種類以上の混合溶媒を用いる。有機溶媒は用途により変更することができる。塗膜の乾燥速度を速める場合は、アルコール類やケトン類などの水よりも蒸発潜熱の低いものが好ましい。ここでいう蒸発潜熱とは、気化するときに溶媒が吸収するエネルギー量をいい、蒸発潜熱が低いとは、溶媒が気化しやすいことを言う。アルコール類としては、エタノールやメタノール等の低級アルコールが好ましく、ケトン類ではエチルメチルケトンが好ましい。また、塗膜の平滑さを求める場合は、沸点が100度以上の高沸点溶媒が好ましく、特にエチレングリコール、エチレングリコールモノプロピルエーテル、ジメチルアセトアミド、キシレン、n-ブタノール、メチレンイソブチルケトンが好ましい。

【0032】また、粒子の凝集を防ぐためゾルに NaOH 等のアルカリ金属水酸化物、有機性塩基や NH_4OH 、低分子ポリビニルアルコール（以下低分子PVAと称す）、界面活性剤等の安定化剤を含んでいるのが好ましい。特に好ましくは、アルカリ金属水酸化物、 NH_4OH や有機性塩基である。安定化剤をゾルに添加した場合、多孔性物質が沈殿、ゲル化等せずに長期にわたり安定でいられるため好ましい。添加する安定化剤の量として安定化剤／多孔性物質の重量比として好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 0.15$ 、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 0.10$ 、さらに好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 0.05$ である。安定化剤が 1×10^{-4} 以下だと、多孔性物質の電荷反発が不充分となり、長期安定性は保ちにくい。また、安定化剤が0.15以上だと必要以上の電解質が多くなりゲル化しやすくなるため、あまり好ましくない。

【0033】ゾルの粘度を調整するため粘度調整剤を含んでも良い。粘度調整剤とは、粘度を変化させる物質を意味する。粘度調整剤としてはナトリウム塩やアンモニウム塩等が好ましい。特に好ましくは Na_2SO_3 、 Na_2SO_4 、 NaCl 、 NH_4HCO_3 のうちのいずれか

1つ以上から選ばれるものである。添加する粘度調整剤の量として粘度調整剤／多孔性物質の重量比として好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 0.03$ 、より好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 0.01$ 、さらに好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ である。粘度調整剤が 5×10^{-5} 以下だと、粘度変化の効果は少なく、粘度調整剤が0.03以上だと必要以上の電解質が多くなりゾルの保存安定性を損なうこともあり好ましくない。

【0034】ゾルの濃度は、用途によって異なるが、好ましくは0.5～30重量%、より好ましくは5～30重量%である。濃度が低すぎると、経済的に不利となり、コーティング用などに用いる場合、乾燥しづらい等の欠点を持ち、輸送などの点からも好ましくない。濃度があまり高すぎると、粘度が高くなり、安定性が低下する可能性があり好ましくない。本発明のゾルは、金属酸化物および／またはその前駆体からなる金属源とテンプレートと水を混合し金属酸化物／テンプレート複合体のゾルを製造する工程と、該複合体からテンプレートを除去する工程とからなる製造方法により作製されるのが好ましい。

【0035】本発明で用いられる金属源は金属酸化物および／またはその前駆体であり、金属種としては、ケイ素、2族のマグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、亜鉛、3族のアルミニウム、ガリウム、希土類等、4族のチタン、ジルコニウム等、5族のリン、バナジウム、7族のマンガン、テルル等、8族の鉄、コバルト等が挙げられる。前駆体としては、これら金属の硝酸塩、塩酸塩等の無機塩、酢酸塩、ナフテン酸塩等の有機酸塩、アルキルアルミニウム等の有機金属塩、アルコキシド、水酸化物が挙げられるが、後述する合成方法によって合成できるものであればこれに限定されるものではない。もちろん、これらを単独あるいは併用して用いても良い。

【0036】金属としてケイ素を選んだ場合、前駆体としては縮合や重合を繰り返して最終的にシリカになるものを用いることができ、好ましくはテトラエトキシシランやメチルトリエトキシシラン、ジメチルトリエトキシシラン、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン等のアルコキシドや活性シリカを単独または併用して用いることができる。活性シリカは安価で安全性が高いため、特に好ましい。本発明で用いる活性シリカは、水ガラスから有機溶剤で抽出したり、水ガラスをイオン交換したりするなどして調製することができる。たとえば水ガラスを H^+ 型カチオン交換体と接触させて調製する場合、Naが少なく安価であるため3号水ガラスを用いるのが工業的に好ましい。カチオン交換体としては、たとえばスルホン化ポリスチレンジビニルベンゼン系の強酸性交換樹脂（例えばローム&ハース社製、アンバーライトIR-120B）等が好ましいが、特にこれに限定されるものではない。

【0037】本発明で用いるテンプレートとしては、四級アンモニウム系などのカチオン性、アニオン性、非イオン性、両性界面活性剤やドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン等のアミンやアミノキサイドなどの中性テンプレート等何でもよいが、好ましくは旭電化製のアデカブルロニックL・P・F・Rシリーズのようなトリブロック系や旭電化製のアデカPEGシリーズのようなポリエチレングリコール、アデカブルロニックTRシリーズのようなエチレンジアミンベース型などのような非イオン性界面活性剤を用いることができる。

【0038】非イオン性界面活性剤としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドからなるトリブロック系の非イオン性界面活性剤を使用可能である。特に、構造式 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_c\text{H}$ (但し、 a 、 c は10～110を、 b は30～70をしめす) で示されるもの、あるいは構造式 $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (但し、 R は炭素数12～20のアルキル基を、 n は2～30を示す) で示されるものが好ましい。具体的には、旭電化製プルロニックP103 ($\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{17}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{60}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{17}\text{H}$)、P123 ($\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{70}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$)、P85等やポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等を挙げることができる。細孔径を変化させるために、有機助剤として、炭素数6～20の芳香族炭化水素、炭素数5～20の脂環式炭化水素、炭素数3～16の脂肪族炭化水素およびこれらのアミンならびにハロゲン置換体、たとえば、トルエン、トリメチルベンゼン、トリイソプロピルベンゼン等を加えることができる。

【0039】以下に、本発明の製造方法を説明する。金属源とテンプレートの反応は、たとえば、金属源を溶媒に溶解あるいは分散したものと、テンプレートを溶媒に溶解あるいは分散したものを攪拌混合したのち行なわせることができるが、これに限定されるものではない。溶媒としては、水あるいは水と有機溶剤の混合溶媒のいずれを用いてもよいが、有機溶剤としては、アルコール類が好ましい。アルコール類としては、エタノールやメタノール等の低級アルコールが好ましい。これらの反応に用いられる組成は、テンプレートと金属源、溶媒により異なるが、凝集や沈殿等が生じ、粒子径が大きくなり範囲を選ぶことが必要である。また、粒子の凝集や沈殿を防ぐためにNaOH等のアルカリや低分子PVA等の安定化剤を加えてもよい。また、凝集や沈殿を起こさない範囲であれば溶媒中にpH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、表面張力調整剤、湿潤剤、及び防錆剤を加えてもよい。

【0040】例えば、金属源として活性シリカを、テンプレートとしてプルロニックP123 (旭電化製) を、

溶媒として水を用いる場合は、次のような組成を用いることができる。P123/SiO₂の重量比として、好ましくは0.01～30、より好ましくは0.1～5の範囲が用いられる。有機助剤/P123の重量比は、好ましくは0.02～100、より好ましくは0.05～35である。反応時の水/P123の重量比としては、好ましくは10～1000、より好ましくは20～500の範囲が用いられる。安定化剤として、NaOHをNaOH/SiO₂の重量比として 1×10^{-4} ～0.15の範囲で加えてもよい。プルロニックP103を用いる場合も、同様の組成を用いることができる。

【0041】金属源やテンプレート、溶媒の混合は、好ましくは0～80℃、より好ましくは0～40℃で攪拌しながらおこなう。反応は常温でも容易に進行するが、必要に応じて100℃までの加温下で行なうこともできる。しかし、100℃以上の水熱反応のような条件は不要である。反応時間としては0.5～100時間、好ましくは3～50時間の範囲が用いられる。反応時のpHは好ましくは3～12で、より好ましくは4～12で、さらに好ましくは4～10の範囲でpHの制御のためにNaOH、アンモニアなどのアルカリや塩酸、酢酸、硫酸などの酸を加えてもよい。

【0042】多孔性物質のゾルを製造する際、アルミン酸アルカリを添加することもできるが、その時期は、複合体の形成前後、テンプレートを除去した後のいずれでも構わない。複合体がケイ素を含む場合、アルミン酸アルカリを添加することで、酸性にしたりカチオン性物質を添加したりしても安定で、長期間の保存にも耐えるゾルを製造することができる。用いるアルミン酸アルカリとしては、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アルミン酸リチウム、アルミン酸第一アンモニウム、アルミン酸グアニジンなどを用いることができるが、アルミン酸ナトリウムが好ましい。アルミン酸ナトリウム中のNa/Al元素比は1.0～3.0が好ましい。

【0043】以下に、テンプレート除去後にアルミン酸アルカリ溶液を添加する場合を例に説明する。アルミン酸アルカリ溶液の添加は、0～80℃、好ましくは5～40℃で攪拌しながらおこなう。添加するアルミン酸アルカリの濃度は特に限定されないが、0.5～40重量%で用いるのが好ましく、1～20重量%で用いるのがより好ましい。添加する量は、たとえば、多孔性物質のゾルがケイ素を含む場合、Al/(Si+Al)の元素比として好ましくは0.003～0.1であり、より好ましくは0.005～0.05である。添加後、40～95℃で加熱するのが好ましく、60～80℃で加熱するのがより好ましい。

【0044】次に、テンプレートの除去方法について説明する。たとえば、得られた複合体を、逡過等により逡別し、水洗、乾燥し、ついで含有しているテンプレート

を超臨界流体やアルコール等の溶剤との接触、あるいは焼成等の方法で除去することにより、多孔性物質を得てもよい。焼成温度は、テンプレートが消失する温度以上、概ね500℃以上で行なう。焼成時間は、温度との関係で適宜設定されるが、30分～6時間程度である。他の除去方法としては、溶剤と複合体を攪拌混合する方法や、複合体をカラム等に詰め溶剤を流通させる等の方法を取ることもできる。

【0045】また、得られた反応溶液にアルコール等の溶剤を加え複合体からテンプレートを除去する事により多孔性物質が得られる。この際、限外濾過装置を用いると、多孔性物質をゾルのまま取り扱うことができ好ましい。限外濾過は大気圧中以外にも加圧、減圧どちらで行ってもよい。限外濾過用の膜の材質としては、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリオレフィン、セルロースなどを用いることができ、その形状は、中空糸型や平膜型、スパイラル型、管型等のいずれでもかまわない。限外濾過膜の材質として、好ましくはPAN膜、セルロース膜、荷電化膜などの親水性膜である。

【0046】荷電膜には、正荷電膜、負荷電膜がある。正荷電膜としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリオレフィン等の有機重合体や無機物質に4級アンモニウム塩基等の正荷電基を導入した膜が挙げられ、負荷電膜としては、有機重合体や無機物質にカルボキシル基やスルホン酸基等の負荷電基を導入した膜が挙げられる。限外濾過を行う際、粒子の凝集を防ぐためにNaOH等のアルカリや低分子PVA等の安定化剤を加えても構わないし、 Na_2SO_3 等のナトリウム塩や NH_4HCO_3 といったアンモニウム塩等の粘度調整剤を加えてもよい。除去に用いる溶剤は、テンプレートを溶解するものであればよく、取り扱いが簡単な水やテンプレートの溶解力が高い有機溶媒であればよい。

【0047】テンプレートを除去するときのゾルのpHは7～12の範囲で行うのが好ましく、pH8～11で行うのがより好ましい。pHの制御のためにNaOH、アンモニアなどのアルカリや塩酸、酢酸、硫酸などの酸を加えてもよい。pHが高すぎると多孔性物質の構造を変化させる可能性があり、pHが低すぎると凝集する可能性があるため、あまり好ましくない。除去温度はテンプレートのミセル形成温度以下に冷却するのが好ましい。ミセル形成温度以下に冷却することによりテンプレートが解離し、濾過膜を通りやすくなる。ここでいうミセル形成温度とは、任意の濃度において温度を上昇したときに、テンプレートが溶液中でミセルを形成し始める温度のことを意味する。実際には用いる溶剤やテンプレートにより異なるが、好ましくは60℃以下で、より好ましくは0～20℃である。あまり温度が低すぎると、溶剤が凍結し好ましくない。

【0048】除去されたテンプレートは溶剤を除くこ

で再利用することができる。焼却による除去に比べ、再利用することで工業的に原料費を抑えることができる。また、焼却による熱も発生せず、資源の無駄使いをしないので環境問題を解決するのに適している。再利用の方法として、テンプレートが分解しなければどのような方法でも構わないが、例えば、限外濾過等により除去されたテンプレート溶液をミセル形成温度以上に加熱し、分画分子量の小さな限外濾過膜を使用することにより濃縮して用いてもよい。このとき使用する限外濾過膜として、好ましくは親水性の膜である。また、蒸留により溶媒を取り除いてもよい。

【0049】ゾルを濃縮する方法として、例えば、ゾルの粘度が高い場合には限外濾過を用いるよりも蒸留が効率的で好ましい。蒸留は、沈殿もしくはゲル化しないのであればどのような方法でも構わないが、ゾル安定性、蒸留効率の点から減圧蒸留が好ましい。蒸留を行うときの加熱温度の範囲としては20～100℃が好ましく、20～45℃であるのがより好ましい。濃縮の方法として、蒸発した溶媒に相当する量の多孔質物質ゾルを新たに添加し、常に液面を一定にしながら濃縮する方法を用いると液面近傍のゾルの乾固が抑えられるので、好ましい。蒸留法による濃縮は、それ単独で行ってもよいし、限外濾過と併用させても構わない。限外濾過と併用させる場合は、限外濾過を行う前および/または後に行っても構わないが、蒸発させる溶媒が少なくなるという利点から限外濾過後に行う方が好ましい。また、蒸留を行う前に、沈殿やゲル化を起こしにくくするために、安定化剤を添加したり、シランカップリング剤等で多孔性物質を処理する方が好ましい。

【0050】ゾルから溶媒を除去し多孔性物質を得る方法としては、加熱乾燥や真空乾燥、スプレードライ、超臨界乾燥などの方法を用いることができる。本発明の多孔性物質および/または多孔性物質のゾルは、用途に応じて様々な改質をしても良い。たとえば、白金やパラジウム等の金属を担持させたりしても良い。多孔性物質のゾルに、非晶質シリカおよび/または結晶性シリカを混在させると、ゾル中の固形分濃度を上げることができ好ましい。また、この混在させた液を塗膜したときに、単独で塗膜する場合に比べて膜厚、膜強度を向上させることができ、好ましい。

【0051】本発明の多孔性物質は細孔を有することから、内部に物質を吸収したり、包み込み保護したり、徐放したりする効果が期待できる。たとえば吸着ヒートポンプ用の吸着剤、調湿剤、触媒、触媒担体、インク吸収剤、ドラッグデリバリーシステムなどに用いる医薬品担体、化粧品、食品、染料の担持剤などとして用いることができる。また微粒であることから透明性や平滑性等が必要な分野への応用も可能となる。例えばゴムや樹脂、紙用の充填剤、塗料の増粘剤、チキソトロピー剤、沈降防止剤、フィルムのアнтиブロッキング剤などに用いる

ことができる。さらに、透明で細孔を持ち密度が低いことから、低屈折率膜、反射防止膜、低誘電率膜、ハードコート膜、断熱材、遮音材などとして用いることもできる。特に、透明で平滑な膜を形成でき、細孔による物質の吸収効果を活かし、写真調インクジェット用記録媒体に好適に用いることができる。

【0052】以下に、インクジェット記録媒体として用いる場合について説明する。インクジェットに用いられるインクとしては、色素が染料や顔料のいずれでも良く、また、溶媒が水系や非水系のいずれであってかまわない。本発明においてインクジェット記録媒体は支持体と支持体上に設けられた少なくとも1層以上のインク吸収層により構成される。必要に応じてインク吸収層を2層以上設けることができる。このように、インク吸収層を多層化することにより表面に光沢性を付与する等の機能を各層に分担することができる。本発明の多孔性物質は少なくとも1層に含有される必要がある。本発明の多孔性物質の含有量は特に限定されないが、該多孔性物質が含有される各々のインク吸収層に対して10～99重量%含有する事が好ましい。また、インク吸収層全体に対しては1～99重量%含有する事が好ましい。含有率が低いとインク吸収性が低下するため好ましくない。

【0053】本発明のインク吸収層には、上記多孔性物質のインク吸収性を損なわないバインダーとして有機バインダーを使用することができる。例えば、ポリビニルアルコール（以下PVAと称す）およびその誘導体、ポリ酢酸ビニル類、ポリビニルピロリドン類、ポリアセタール類、ポリウレタン類、ポリビニルブチラール類、ポリ（メタ）アクリル酸（エステル）類、ポリアミド類、ポリアクリルアミド類、ポリエステル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、天然高分子由来であるデンプン及びデンプン誘導体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチル等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、ラテックス、エマルジョン等が上げられる。ラテックスとしては、たとえば、酢酸ビニル重合体ラテックス、スチレンーイソブレン共重合体ラテックス、スチレンーブタジエン共重合体ラテックス、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体ラテックス、アクリル酸エステル共重合体ラテックス、これら共重合体をカルボキシル基等の官能基含有モノマーで変性した官能基変性重合体ラテックスなどが例示される。PVA誘導体としてはカチオン変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール等が例示される。もちろん、これらのバインダーを併用することもできる。

【0054】本発明に用いられる有機バインダーの含有量は特に限定されないが、たとえば、ポリビニルアルコールを用いる場合、多孔性物質100重量部に対して5～400重量部含有することが好ましく、5～100重量部含有することが特に好ましい。含有量が少ないと成膜性が低下し、多いとインク吸収性が低下するため好ま

しくない。本発明においてはインク吸収層構成成分及び溶剤よりなるインクジェット記録媒体塗工液をも提供する。使用する溶剤は特に限定されないがアルコール、ケトン、エステル等の水溶性溶剤、及び／又は水が好ましく使用される。更に、該塗工液中には必要に応じて顔料分散剤、増粘剤、流動調整剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、着色剤等を配合することができる。

【0055】本発明においてはインク吸収層の少なくとも1層がカチオン性ポリマーを含有することが好ましい。カチオン性ポリマーを含有することにより印字部の耐水性が向上する。該カチオン性ポリマーとしてはカチオン性を示すものであれば特に限定されないが、第一アミン、第二アミン、第三アミン置換基及びこれらの塩、第四級アンモニウム塩置換基の少なくとも1種を含むものが好ましく用いられる。例えばジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、ジメチルジアリルアンモニウムクロライドーアクリルアミド共重合体、アルキルアミン重合体、ポリアミンジシアン重合体、ポリアリルアミン塩酸塩などが上げられる。該カチオン性ポリマーの分子量は特に限定されないが重量平均分子量1,000～200,000の物が好ましく用いられる。

【0056】本発明においてインク吸収層の少なくとも1層が紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、一重項酸素クエンチャー、酸化防止剤を含有することが好ましい。該物質を含有することにより印字部の耐光性が向上する。紫外線吸収剤としては特に限定されないがベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛等が好ましく用いられる。ヒンダードアミン系光安定剤としては特に限定されないがピペリジン環のN原子がN-R（Rは水素原子、アルキル基、ベンジル基、アリル基、アセチル基、アルコキシ基、シクロヘキシル基、ベンジロキシ基）であるものが好ましく用いられる。一重項酸素クエンチャーとしては特に限定されないがアニリン誘導体、有機ニッケル系、スピロクロマン系、スピロインダン系が好ましく用いられる。酸化防止剤としては特に限定されないがフェノール系、ハイドロキノン系、有機イオウ系、リン系、アミン系が好ましく用いられる。

【0057】本発明においてインク吸収層の少なくとも1層がアルカリ土類金属化合物を含有することが好ましい。アルカリ土類金属化合物を含有することにより耐光性が向上する。アルカリ土類金属化合物としてはマグネシウム、カルシウム、バリウムの酸化物、ハロゲン化合物、水酸化物が好ましく用いられる。アルカリ土類金属化合物をインク吸収層に含有させる方法は特に限定されない。塗工液スラリーに添加しても良いし、無機多孔性物質の合成時、または合成後に添加、付着含有させて使用しても良い。アルカリ土類金属化合物の使用量は無機多孔性物質100重量部に対して酸化物換算で0.5～2.0重量部が好ましい。

【0058】本発明においてインク吸収層の少なくとも1層が非イオン性系界面活性剤を含有することが好ましい。非イオン性系界面活性剤を含有することにより画質、耐光性が向上する。非イオン性系界面活性剤としては特に限定されないが高級アルコール、カルボン酸のエチレンオキサイド付加物、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合物が好ましく用いられ、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合物がより好ましく用いられる。非イオン性系界面活性剤をインク吸収層に含有させる方法は特に限定されない。塗工液スラリーに添加しても良いし、無機多孔性物質の合成時、または合成後に添加、付着含有させて使用しても良い。

【0059】本発明においてインク吸収層の少なくとも1層がアルコール化合物を含有することが好ましい。アルコール化合物を含有することにより画質、耐光性が向上する。アルコール化合物としては特に限定されないが脂肪族アルコール、芳香族アルコール、多価アルコール、水酸基含有オリゴマーが好ましく用いられ、多価アルコールがより好ましく用いられる。アルコール化合物をインク吸収層に含有させる方法は特に限定されない。塗工液スラリーに添加しても良いし、無機多孔性物質の合成時、または合成後に添加、付着含有させて使用しても良い。本発明においてインク吸収層の少なくとも1層がアルミナ水和物を含有することが好ましい。アルミナ水和物を含有することにより画質、耐水性が向上する。アルミナ水和物としては特に限定されず、ベーマイト構造、擬ベーマイト構造、非晶質構造のアルミナ水和物が用いられるが、擬ベーマイト構造のアルミナ水和物が好ましく用いられる。

【0060】本発明においてインク吸収層の少なくとも1層がコロイダルシリカ及び／又は乾式シリカを含有することが好ましい。コロイダルシリカ及び／又は乾式シリカを含有することにより画質が向上し、光沢を付与することができる。コロイダルシリカとしては特に限定されず、通常のアニオン性のコロイダルシリカ、アルミニウムイオン等の多価金属化合物を反応するなどの方法で得られるカチオン性コロイダルシリカが用いられる。乾式シリカとしては特に限定されないが、四塩化ケイ素を水素及び酸素で燃焼して合成される気相法シリカが好ましく用いられる。乾式法シリカはそのまま用いても良いし、表面をシランカップリング剤等で修飾した物でも良い。

【0061】本発明において最表層に光沢層を設けることができる。光沢層を設ける手段としては特に限定されないがコロイダルシリカ及び／又は乾式シリカ等の超微粒径顔料を含有させる方法、スーパーカレンダー法、グロスカレンダー法、キャスト法などが用いられる。本発明において使用される支持体は特に限定されないが紙、ポリマーシート、ポリマーフィルム、布が好ましく用いられる。これらの支持体は必要に応じてコロナ放電等の

表面処理をすることもできる。インク吸収層の厚みは特に限定されないが1~100 μ m、塗工量は1~100g/m²が好ましい。塗工液の塗工方法としては特に限定されないがブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラシュコーター、カーテンコーター、バーコーター、グラビアコーター、スプレー等が使用できる。

【0062】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。粉末X線回折図は理学製RINT2500を用いて測定を行なった。細孔分布、及び比表面積は、カンタクロム社製オートソープ-1を用い、窒素により測定した。細孔分布は、BJH法により算出した。平均細孔直径はBJH法より求めた微分細孔分布曲線のメソポア領域のピークの値より算出した。比表面積はBET法により算出した。動的光散乱法による平均粒子径及びゼータ電位は、大塚電子製レーザーゼータ電位計ELS-800により測定した。粘度測定は、ブルックフィールド社製の粘度計LVDAI+、スピンドルは少量サンプル専用No. 21を使用し、温度25℃で測定した。TEM写真は、日立製H-7100を用い撮影した。

【0063】コーティング膜は、多孔性物質：PVA-117（クラレ製）：PVA-R1130（クラレ製）=100：10：20（固形分比）で作製した塗工液を、透明PETフィルム（東レ製、ルミラーQ80D）にコーティングして得た。膜厚を測定する方法として、バーコーターを使用して膜を形成した後に上下3cmを外した中心部をマイクロメーターを使用して10箇所測定し、平均して膜厚を出した。膜強度を測定する手段として、鉛筆強度を用いた。すなわち、鉛筆強度試験（JIS K-5400）に準じて、鉛筆の芯で引掻いて被膜の破れを調べ、破れが認められた鉛筆の一段下位の鉛筆濃度記号（6B~9H）を鉛筆硬度とした。

【0064】印字特性の評価は上記コーティング膜に市販インクジェットプリンター（セイコー・エプソン製PM-800C）を用いてイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのベタ印字を行ったものを用いた。インク吸収性は、印字後のしみ、及び印字直後に印字部を白紙で押さえインク転写の程度により判定した。

○：良好、△：やや良好、×：劣る

耐水性の評価は上記コーティング膜の印字部分に純水を1滴滴下し、乾燥後のしみ、流出の程度により判定した。

○：良好、△：やや良好、×：劣る

耐光性の評価は印字したコーティング膜にキセノンフェードメーターCi-3000F（東洋精機製）を用い、Sタイプポリシリケート内側フィルター、ソーダライム外側フィルター、温度24℃、湿度60%RH、放射照度0.80W/m²の条件で照射した。60時間照射前

後の各色の光学濃度を測定し、濃度の変化率を求めた。光学濃度の測定は、反射濃度計（グレッグマクベス製、RD-918）を用いて行った。

○：良好、△：やや良好、×：劣る

【0065】以下の実施例のコーティング膜、ゾルの評価結果を表1、表2に示す。

（実施例1）あらかじめ H^+ 型にしておいたカチオン交換樹脂（アンバーライト、IR-120B）1000gを水1000gに分散したなかに、3号水ガラス（ $SiO_2=29$ 重量%、 $Na_2O=9.5$ 重量%）333.3gを水666.7gで希釈した溶液を加える。これを、十分攪拌した後、カチオン交換樹脂を浚別し活性シリカ水溶液2000gを得た。この活性シリカ水溶液の SiO_2 濃度は5.0重量%であった。100gのプルロニックP123（旭電化製）（以下、「P123」と略記することがある。）を水8700gに溶解させ、35℃湯浴中で攪拌しながら、上記の活性シリカ水溶液1200gを添加した。この混合物のpHは4.0であった。このときの、水/P123の重量比は98.4で、P123/ SiO_2 の重量比は1.67である。この混合物を35℃で15分攪拌後、95℃で静置し24時間反応させた。

【0066】得られた反応液に添加後の水/エタノールが重量比で1/0.79、 $NaOH/SiO_2$ が重量比で0.045/1になるようにエタノール、 $NaOH$ 水溶液を添加した。この溶液のpHは9.0であった。この溶液を限外濾過膜としてPAN膜AHP-0013

（旭化成社製）を用いてろ過を行い、非イオン性界面活性剤P123を取り除き、 SiO_2 濃度約7.0重量%の透明な多孔性物質のゾル（A）を得た。pHは10.0であり、ゼータ電位は-45mVであった。このゾル（A）の粘度は360cPであった。

【0067】このゾル（A）中の試料の動的光散乱法によって測定される平均粒子径は200nmで換算比表面積は13.6m²/gであった。ゾルを、105℃で乾燥し多孔性物質を得た。この試料のX線回折図には、明確なピークは見られなかった。この試料の平均細孔直径は10nm、細孔容積は1.11ml/gであった。BET法による窒素吸着比表面積は540m²/gであり、換算比表面積との差は526.4m²/gであった。この試料の一次粒子は電子顕微鏡写真から観察すると、平均粒子直径30nm、平均粒子長さ200nmで平均アスペクト比6.7の棒状粒子であった。得られたゾル（A）をコーティング膜にしたところ、室温で約10分ほどで乾燥し、膜厚18.0±2.0μm、鉛筆強度HBの膜が得られた。

【0068】（実施例2）あらかじめ H^+ 型にしておいたカチオン交換樹脂（アンバーライト、IR-120B）300gを水300gに分散したなかに、3号水ガラス（ $SiO_2=30$ 重量%、 $Na_2O=9.5$ 重量

%）100gを水200gで希釈した溶液を加える。これを、十分攪拌した後、カチオン交換樹脂を浚別し活性シリカ水溶液600gを得た。この溶液中の SiO_2 濃度は5重量%であった。これを精製水1675gで希釈した。これとは別に、50gのプルロニックP123を溶解させた水溶液500g、0.015mol/lの水酸化ナトリウム水溶液200g、トリメチルベンゼン25gを混合後、60℃で1時間加熱攪拌し、白色透明液を得た。これを希釈した活性シリカ水溶液に滴下混合した後、80℃24時間加熱した。この溶液から限外ろ過装置（限外濾過膜：PAN膜AHP-0013（旭化成社製））を使用してP123を取り除き、 SiO_2 濃度約7.5重量%の多孔性物質のゾル（B）を得た。pHは10.1であり、ゼータ電位は-43mVであった。

【0069】このゾル（B）中の試料の平均粒子径を動的光散乱法によりもとめたところ、195nmで換算比表面積は15m²/gであった。この溶液を105℃で乾燥して多孔性物質を得た。この試料のX線回折図には明確なピークは見られなかった。平均細孔直径は18nm、細孔容積は1.67ml/gであった。BET法による窒素吸着比表面積は413m²/gであり、換算比表面積との差は398m²/gであった。この試料の一次粒子は電子顕微鏡写真から観察すると、平均粒子直径30nm、平均粒子長さ30nmで平均アスペクト比1.0の円筒状粒子であった。得られたゾル（B）をコーティング膜にした。

【0070】（実施例3）実施例2で混合するトリメチルベンゼンを75gに変更して、 SiO_2 濃度約7.3重量%の多孔性物質のゾル（C）を得た。pHは10.0であり、ゼータ電位は-45mVであった。このゾル（C）中の試料の平均粒子径を動的光散乱法によりもとめたところ、195nmで換算比表面積は15m²/gであった。この溶液を105℃で乾燥して多孔性物質を得た。この試料のX線回折図には明確なピークは見られなかった。平均細孔直径は23nm、細孔容積は1.80ml/gであった。BET法による窒素吸着比表面積は385m²/gであり、換算比表面積との差は360m²/gであった。この試料の一次粒子は電子顕微鏡写真から観察すると、平均粒子直径35nm、平均粒子長さ30nmで平均アスペクト比1.2の円筒状粒子であった。得られたゾル（C）をコーティング膜にした。

【0071】（実施例4）実施例1で得られたゾル（A）100gに10重量%の硝酸カルシウム水溶液0.41gを攪拌下に室温で加えた。30分室温で攪拌した後のpHは9.9であった。この試料の一次粒子は電子顕微鏡写真から観察すると、平均粒子直径30nm、平均粒子長さ200nmの棒状粒子が平均10個程度数珠状に連結していた。得られたゾル（D）をコーティング膜にした。

（実施例5）実施例1で得られたゾル（A）100gに

10重量%の塩化マグネシウム水溶液0.99gを攪拌下に室温で加えた。30分室温で攪拌した後のpHは9.8であった。この試料の一次粒子は電子顕微鏡写真から観察すると、平均粒子直径30nm、平均粒子長さ200nmの棒状粒子が平均10個程度数珠状に連結していた。得られたゾル(E)をコーティング膜にした。

【0072】(実施例6) 実施例1で得られたゾル(A)100gに3-(2-アミノエチル)アミノプロピトリメトキシシラン0.51gを加えた。これを十分攪拌した後、6規定の塩酸1.36gを加えた。一旦、ダマ状凝集物が生成するが、超音波分散機を用いて分散するとゾル(F)が得られた。pHは2.1であり、ゼータ電位は34mVであった。得られたゾル(F)をコーティング膜にした。

(実施例7) 実施例6で得られたゾル(F)に6規定の水酸化ナトリウム溶液を加え、pHを10.0に調節した。一旦、ダマ状凝集物が生成するが、超音波分散機を用いて分散するとゾル(G)が得られた。ゼータ電位は-45mVであった。得られたゾル(G)をコーティング膜にした。

【0073】(実施例8) 実施例1で得られたゾル(A)100gに3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)-プロピトリメトキシシラン塩酸塩の40%メタノール溶液2.14gを加えた。これを十分攪拌した後、6規定の塩酸3.57gを加えた。一旦、ダマ状凝集物が生成するが、超音波分散機を用いて分散するとゾル(H)が得られた。pHは1.1であり、ゼータ電位は38mVであった。得られたゾル(H)をコーティング膜にした。

(実施例9) 実施例1で得られたゾル(A)100gに、カチオンポリマーとして10重量%の分子量約40000のジアリルジメチルアンモニウムクロライド重合物水溶液7gを攪拌下に室温で加えた。超音波分散機を用いて分散し、ゾル(I)を得た。pHは9.8であった。得られたゾル(I)をコーティング膜にした。

【0074】(実施例10) 実施例1で得られたゾル(A)100gに浅田化学工業社製バオ#3S(塩基性塩化アルミニウム溶液)6.1gを攪拌下に室温で加えた。あらかじめH⁺型にしておいたカチオン交換樹脂(アンバーライト、IR-120B)を10g加え、十分攪拌した後、カチオン交換樹脂を汙別した。pHは3.0であり、ゼータ電位は36mVであった。得られたゾル(J)をコーティング膜にした。

(実施例11) 実施例1で得られたゾル(A)200gに、市販のコロイダルシリカ(日産化学社製、スノーテックスN)を10g混合しゾル(K)を得た。得られたゾル(K)をコーティング膜にしたところ、室温で10分ほどで乾燥し、膜厚18.0±1.5μm、鉛筆強度Hの膜が得られた。

【0075】(実施例12) 実施例1で得られたゾル

(A)にエチレングリコールを溶媒中に10%含まれるように添加して、ゾル(L)を得た。この溶液の粘度は450cPであった。このゾル(L)をコーティング膜にしたところ、室温で120分ほどで乾燥し、膜厚20.0±0.5μm、鉛筆強度HBの膜が得られた。

(実施例13) 実施例1で得られたゾル(A)を200g(粘度350cP)に10重量%のNa₂SO₃水溶液を2g添加し、約10分間攪拌しゾル(M)を得た。得られたゾル(M)の粘度は10cPであった。このゾル(M)をコーティング膜にしたところ、室温で10分ほどで乾燥し、膜厚17.0±1.5μm、鉛筆強度HBの膜が得られた。

【0076】(実施例14) 実施例1で得られた反応溶液に、NaOH/SiO₂を重量比で0.045/1になるようにNaOH水溶液を添加し、10℃に冷却して限外濾過膜としてPAN膜AHP-1010(旭化成社製)を用い、プルロニックP123の抽出を行ったところ、シリカ濃度7.2重量%のゾル(N)を得た。このとき使用した膜には若干詰りがみられた。このゾル

(N)中の試料の動的光散乱法によって測定される平均粒子径は200nmで換算比表面積は13.6m²/gであった。ゾルを、105℃で乾燥し多孔性物質を得た。この試料のX線回折図には、明確なピークは見られなかった。この試料の平均細孔直径は10nm、細孔容積は1.10ml/gであった。BET法による窒素吸着比表面積は535m²/gであり、換算比表面積との差は521.4m²/gであった。この試料の一次粒子は電子顕微鏡写真から観察すると、平均粒子直径30nm、平均粒子長さ200nmで平均アスペクト比6.7の棒状粒子であった。得られたゾル(N)をコーティング膜にしたところ、室温で40分ほどで乾燥し、膜厚18.0±2.0μm、鉛筆硬度HBの膜が得られた。

【0077】(実施例15) PAN膜AHP-1010(旭化成社製)の代わりにPAN膜KCP-1010(旭化成製)を使用した以外は実施例14と同様の方法で濾過を行ったところ、ゾル(A)と同等のものが得られた。このとき、界面活性剤による詰まりがほとんどなく迅速に濾過ができた。使用後に膜を洗浄したところ、洗浄後の透水量は使用前とほぼ変わらない位まで回復した。

【0078】(実施例16) 実施例14中の限外濾過工程で得られた濾液35000g(プルロニックP123濃度0.28%)をカチオン交換樹脂(アンバーライト、IR-120B)、アニオン交換樹脂(アンバーライト、IR-410)を加え、攪拌、汙別した。濾液を60℃に加熱して、PAN膜KCP-1010(旭化成製)を使用して、濃縮を行い1.2重量%プルロニックP123水溶液を8000g得た。このとき、濾液中のプルロニックP123濃度は0.01%であった。限外濾過にかかった時間は100分であった。このとき使用

したPAN膜KCP-1010（旭化成製）の洗浄後の透水量は使用前とほぼ変わらない位まで回復した。この濃縮液に2gのプルロニックP123を溶解させた水溶液800gを加え、実施例1と同様の操作を行ったところ、実施例1で作製したゾル（A）とほぼ同等のものが得られた。

【0079】（実施例17）実施例16の濃縮工程において、PAN膜KCP-1010（旭化成製）の代わりにセルロース膜C030F（ナディア社製）を用いる以外は同様の方法でプルロニックP123の濃縮を行ったところ、抽出にかかる時間は約70分であった。また、洗浄後の透水量は使用前とほぼ変わらない位まで回復した。

（実施例18）実施例6で得られたゾル（F）100gを減圧蒸留したところ、SiO₂濃度が14重量%の透明な多孔性物質のゾル（O）を50g得た。このゾルの粘度は300cPであった。このゾル（O）をコーティング膜にしたところ、室温で40分ほどで乾燥し、膜厚30.0±1.5μm、鉛筆硬度Fの膜が得られた。

【0080】（比較例1）実施例1で得られたゾル（A）にカチオン交換樹脂（アンバーライト、IR-120B）を加え、Na⁺イオンを取り除いたところ、ゾルのpHは3.0になった。ゾルの粘度は上昇し、ゲル化した。

（比較例2）実施例6で得られたゾル（F）に6規定の水酸化ナトリウム溶液を加え、pHを7.3に調整した。ダマ状凝集物が生成し、超音波分散機を用いて分散しても凝集したままであった。ゼータ電位は-3mVであった。

【0081】（比較例3）実施例14において、反応液を25℃に保つこと以外は実施例14と同様の方法で抽出を行ったところ、5倍濃縮した時点で、モジュール膜が詰り、過剰流束が激減した。母液中のP123濃度は0.1%であり実施例14に比べ抽出効率が悪かった。

（比較例4）実施例14においてPAN膜AHP-1010（旭化成社製）の代わりにポリスルホン膜SLP-1053（旭化成社製）を使用した以外は同様の方法

でプルロニックP123の抽出を行った。膜の詰まりが発生しPAN膜AHP-1010（旭化成社製）に比べ流束の低下が大きかった。

【0082】（比較例5）実施例14において、NaOHを添加せずにpH4.0のまま限外ろ過を行った以外は同様の方法でプルロニックP123の抽出を行ったところ、SiO₂濃度2%まで濃縮した時点で、モジュール膜が詰り、過剰流束が激減した。

（比較例6）実施例16において、プルロニックP123の濃縮を液温25℃に保つ以外は同様の方法で行ったところ、濃縮液8000gのプルロニックP123濃度は0.30%であり、母液27000gのプルロニックP123濃度は0.27%で、ほとんど濃縮されていなかった。

（比較例7）実施例16において、プルロニックP123の濃縮をポリスルホン膜SLP-1053（旭化成社製）を使用して実施例16と同様の方法で行ったところ、濃縮に掛かる時間は150分で、洗浄後の透水量は使用前の90%であり、実施例16のほぼ100%には到底及ばなかった。

【0083】

【表1】

表1

	インク吸収性	耐水性	耐光性
実施例1	○	×	△
実施例2	△	×	△
実施例3	△	×	×
実施例4	○	×	○
実施例5	○	×	○
実施例6	○	○	△
実施例7	○	△	△
実施例8	○	○	△
実施例9	○	○	△
実施例10	○	○	△

【0084】

【表2】

表2

	ゾル	粘度(cP)	乾燥速度(min)	膜厚(μm)	鉛筆強度
実施例1	(A)	360	10	18.0±2.0	HB
実施例11	(K)	350	10	18.0±1.5	H
実施例12	(L)	450	120	20.0±0.5	HB
実施例13	(M)	10	10	18.0±1.5	H3
実施例14	(N)	280	40	18.0±2.0	H3
実施例18	(O)	300	40	30.0±2.0	F

【0085】

【発明の効果】本発明の多孔性物質は、細孔を有し微粒であることから、内部に物質を吸収したり、包み込み保護したり、徐放したりする効果が期待でき、さらに透明性や平滑性等が必要な分野への応用も可能となる。さら

に非晶質であることから、規則的な構造を有する物質のような形状選択性を持たない。本発明の多孔性物質を製造する際にシランカップリング剤で処理することで、酸性状態にしたりカチオン性物質を添加しても安定で、長期間の保存にも耐えるゾルを製造することができる。本

発明のインクジェット記録媒体はインク吸収性、透明性に優れた効果を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 0 9 C	3/06	C 0 9 C	3/10
	3/10		3/12
	3/12	C 0 9 D	7/12
C 0 9 D	7/12		171/02
	171/02		183/04
	183/04		201/00
	201/00	B 4 1 J	3/04
			1 0 1 Y

(72)発明者 鬼塚 賢三
静岡県富士市蛟島2番地の1 旭化成株式
会社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC06
2H086 BA15 BA33 BA41 BA45 BA48
4G072 AA28 CC01 DD06 DD07 GG02
HH21 JJ30 PP01 PP11 TT01
TT06 UU25
4J037 AA18 CA05 CA08 CA09 CA10
CA11 CA12 CA15 CA18 CA19
CA21 CB04 CB15 CB23 CC25
CC29 DD02 DD05 DD06 DD07
DD08 DD09 DD11 DD12 DD23
DD24 EE21 EE28 EE33 EE35
EE46 EE47 FF09 FF22 FF25
4J038 DF022 HA066 HA106 HA176
HA186 HA216 HA246 HA306
HA376 HA446 HA466 JB01
JC32 JC35 KA02 KA03 KA06
KA07 KA08 KA12 KA14 KA18
KA20 KA22 LA03 NA01 NA03
NA04